

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-14093

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)3月29日

D 01 F 9/22
6/18

Z-6791-4L
E-6791-4L

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維の製法

⑯ 特 願 昭56-55209

⑰ 公 開 昭57-171721

⑱ 出 願 昭56(1981)4月13日

⑲ 昭57(1982)10月22日

⑳ 発 明 者 金 子 孝 広島県大竹市黒川3-12-10
㉑ 発 明 者 浅 井 肇 広島県大竹市黒川3-2-6
㉒ 発 明 者 西 本 幸 雄 広島県大竹市黒川3-2-2
㉓ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
㉔ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫
㉕ 審 査 官 宮 本 晴 視

1

⑳ 特許請求の範囲

1 アクリロニトリル系重合体粉体を不活性雰囲気中で密度が1.20 g/cm³以上となるまで加熱処理した後、溶剤に溶解して繊維化せしめた繊維状物を熱処理することを特徴とする炭素繊維の製法。

発明の詳細な説明

本発明はアクリロニトリル系重合体から炭素繊維を製造する方法に関するものであり、すでによく知られているアクリロニトリル系繊維から炭素繊維を製造する工程中の熱酸化工程を、まったく省略できるかあるいはその処理を著しく短縮することのできる方法を提供するものである。

炭素繊維は比強度、比弾性率が高い特性を活用して樹脂等の強化材として使用したりあるいは耐熱性、耐薬品性、電気伝導性を利用した分野への用途が展開されている。しかしながら、今日炭素繊維の用途開発において最も大きな障害の1つは高価格であり、高品質で低コストの炭素繊維の開発が望まれているところである。

アクリロニトリル系合成繊維を前駆体とする炭素繊維は高品質のものが得られるが、その製造は熱酸化工程と炭素化工程の2つの工程からなり、しかも特に熱酸化工程は長時間を要することが大きな問題である。したがって、この熱酸化工程を短縮あるいは省略することの意義は大きく、かかる観点から炭素繊維の製造方法に関して検討したところ、繊維化前の重合体粉体を不活性雰囲気中

2

で加熱処理した後溶剤に溶解せしめて繊維化することで、従来必要であつて熱酸化工程なしにあるいは熱酸化工程に要する時間を著しく短縮することのできる本発明を完成するに至つた。

5 アクリロニトリル系合成繊維はアクリロニトリルモノマーを溶液重合あるいは懸濁重合等により高分子化したあと賦形して繊維化する。この時繊維重合の場合等では重合体を一たん粉体化し、これを溶剤に溶解せしめて紡糸液とし、その後凝固浴に吐出して繊維化する。この重合体の粉体を溶剤に溶解するに際しては水分量をコントロールしなければならないため乾燥工程を必要とする。本発明はこの乾燥後に粉体の状態で効率よく加熱処理して適度な不融性を付与することが特徴である。

15 本発明に用いられるアクリロニトリル重合体としてはアクリロニトリルが80重量%以上からなるものであればよく、アクリロニトリルと共重合可能な単量体との共重合体あるいはアクリロニトリルのみからなる重合体であつてもよい。共重合可能な単量体としてはとくに制限されるものはなく、一般に汎用されているアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類あるいはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、さらに塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルスルホン酸等の一種あるいは

3

二種以上を用いることができる。

つぎにアクリロニトリル系重合体粉体の加熱処理であるが、重合体粉体の乾燥工程後にとくに不活性雰囲気中に維持した乾燥機あるいは釜で行なう。この場合、雰囲気としては酸素を含まない不活性ガスが望ましい。温度は通常200~400℃の範囲で行なうが、処理時間を短縮する点からはできるだけ温度を高くすることが有利である。

処理時間は処理温度と処理の程度によつて決められるべきものであるが、最低数分で十分に目的を達成することが可能である。

次にここでの処理の程度は、その後の熱処理条件あるいは溶剤への溶解性と繊維化に影響をおよぼす重要な因子であり、通常密度で1.20 g/cm³以上となるように処理せしめることが望ましい。この程度に反応を進めると有機溶剤には不溶となるが、硝酸、硫酸あるいはギ酸には可溶であり、これらの酸に溶解して繊維化することができる。

繊維化は密度で1.20 g/cm³以上に反応せしめた粉体を、濃度が約15~30%となるよう前記の酸のいずれかに溶解せしめ、その後凝固さらに適度な延伸操作を行なうことによつてなし得る。

延伸条件等は得られる炭素繊維の物性に敏感に反映されるため、適切な配向を賦与することが望ましい。

このようにして得られた繊維は、反応の程度によつて着色の程度は異なるが、反応度が低い場合の黄色から、反応の進行とともに茶色→茶褐色→黒色という特有の色相をもつて得られる。この繊維をついで酸化処理なしであるいは酸化処理した後熱処理して炭素繊維とする。

すなわち熱処理は、窒素中での反応度が1.20 g/cm³以上であれば酸化処理なしにいきなり不活性雰囲気中で約1000℃以上まで昇温して炭素繊維を得ることができる。しかし、反応度が1.20 g/cm³に近い又はそれよりも低いときには処理温度が500~600℃にいたるまでの昇温速度はできればゆるやかにする方が炭素繊維物性の面からは好ましい。したがって、場合によつては反応度が約1.20~1.25 g/cm³と低い繊維については、酸化性雰囲気中でごく短時間処理して後の急激な炭素化熱処理が可能となるような方法をとることもできる。

反応度が1.25 g/cm³以上であれば、現在通常に

4

実施されている条件と同等で、しかも酸化処理を除いた炭素化処理のみで十分高品質の炭素繊維を得ることができる。

現在一般的に実施されている酸化処理は熱風循環炉を用いることが多いが、酸化処理に長時間を要することと熱効率向上のため炉内を何往復かさせており、処理が煩雑となりトラブルも多く発生する。また酸化処理は発熱を伴うため、処理するトウの巾出しと温度の制御は厳しいものが要求される等装置的な設備費も大きくなる。

一方、本発明ではそれに代る処理として不活性雰囲気中で加熱処理を行なうが、この場合たとえば密閉式の釜型装置とすれば、熱風循環炉等とは格段に熱効率は向上し、かつ使用する不活性雰囲気の使用もごく少量でよい。特に安価な窒素ガス等を使用すれば不活性ガスを使用することのコスト的な面への影響は極めて小さくなる。加熱処理温度も高くできることから処理時間も通常の酸化処理の数分の1以下にすることができる。したがって、製造時間の短縮化と製造工程の簡略化に伴う炭素繊維の製造コストは現在市販されている炭素繊維より大巾に低減できる。

以下実施によつて本発明を更に詳細に説明する。

25 実施例 1

アクリロニトリル/メチルアクリレート/メタクリレート酸=95/4/1なる共重合体の粉体を、窒素置換した乾燥機中280℃で5分、10分又は30分間攪拌しながら加熱処理し3種の熱処理重合体粉体を作成した。

処理後の粉体は黄色から黒褐色となつていたが、密度はそれぞれ1.211 g/cm³、1.252 g/cm³、1.306 g/cm³であつた。

この粉体を61%硝酸に溶解せしめて紡糸液を調製した後、25%硝酸水浴中に吐出して凝固し、その後沸水中で延伸して繊維を得た。

この繊維を熱酸化処理することなく、窒素中で300℃から1300℃までの平均的昇温速度が100℃/分となるよう昇温して炭素化した。

40 得られた炭素繊維は、試長25mmで単繊維引張試験を行ない力学特性を評価したが、その結果は表-1のごとくであつた。

5

6

表 - 1

窒素中での反応度 (g/cm ³)	引張強度 (kg/mm ²)	引張弾性率 (ton/mm ²)
1.211	203	20.1
1.252	237	20.4
1.306	245	20.3

実施例 2

実施例 1 で用いたアクリロニトリル系重合体粉 10

体を窒素中で280℃で5分処理した重合体を紡糸して得た繊維を、炭素化に先だち、空气中270℃で5分定長下に酸化処理を行ない、その後実施例1と同条件で炭素化処理して炭素繊維を得た。実施例1と同様に評価した結果は次のとおりであった。

引張強度 240kg/mm²引張弾性率 20.2ton/mm²

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 62 - 57723

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和62年(1987)12月2日

D 01 F 9/22

Z-6791-4L

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維の製造方法

⑯ 特 願 昭56-56438

⑰ 公 開 昭57-171722

⑱ 出 願 昭56(1981)4月15日

⑲ 昭57(1982)10月22日

⑲ 発 明 者 金 子 孝 大竹市黒川3-12-10
 ⑲ 発 明 者 浅 井 肇 大竹市黒川3丁目2の6
 ⑲ 発 明 者 西 本 幸 雄 大竹市黒川3丁目2の2
 ⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫
 審 査 官 宮 本 晴 視

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 アクリロニトリル系重合体を加熱処理して密度が 1.20 g/cm^3 以上とした熱変成重合体と、未処理のアクリロニトリル系重合体を混合して溶剤に溶解して繊維化せしめた繊維状物を熱処理することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

2 アクリル系重合体を加熱処理して密度が 1.20 g/cm^3 の熱変性重合体とする際の熱処理雰囲気として不活性雰囲気をを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の炭素繊維の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はアクリロニトリル系重合体から炭素繊維を製造する方法に関するものであり、現在アクリロニトリル系繊維から炭素繊維を製造する場合に必須である熱酸化工程を、まったく省略できるかあるいはその処理を著しく短縮することのできる方法を提供するものである。

炭素繊維は軽量で比強度、比弾性率が高いことから高性能複合材料の強化材と使用したり、電気伝導性、耐熱性、耐薬品性、あるいは耐摩擦性等の特性を利用した用途開発がなされている。

この炭素繊維の用途開発において非常に大きな障害となつてゐるのは物性よりも価格である。したがって現状程度の物性を維持していかに安価な炭素繊維を製造できるかということが重要な課題である。

アクリロニトリル系合成繊維を前駆体とする炭

素繊維は、レーヨン繊維あるいはビッチ系繊維を前駆体とするものより高品質のものが得られることから、強化材等として使用する炭素繊維の大半はこのアクリロニトリル系合成繊維から作られる。その製造は熱酸化工程と炭素化工程の2つの工程からなるが、前の工程である熱酸化工程は発熱反応であるためその反応を十分コントロールしながらゆつくりと処理する必要がある長時間を要する。したがってこの熱酸化工程を短縮あるいは省略できればコスト低減に大きく寄与する。かかる観点から炭素繊維の製造方法に関して検討したところ、繊維化前の重合体粉体を不活性雰囲気中で処理して得た熱変成重合体と未反応アクリロニトリル重合体を混合して溶剤に溶解せしめて繊維化すれば、従来必要であつた熱酸化工程なしにあるいは従来要した時間よりも著しく短縮することのできる本発明を完成するに至つた。

アクリロニトリル系合成繊維は、アクリロニトリルモノマーを溶液重合あるいは懸濁重合等により高分子化したあと賦形して繊維化する。この時懸濁重合の場合等では重合体をいったん粉体化し、これを溶剤に溶解せしめて紡糸液とし、その後凝固浴に吐出して繊維化する。この重合体粉体を溶剤に溶解するに際しては、水分を除去する必要があるため乾燥工程がある。本発明はこの乾燥後に粉体の状態で効率よく加熱処理して適度な不融化を有する熱変成重合体を形成せしめる

ことに特徴がある。

本発明に用いられるアクリロニトリル重合体としては、アクリロニトリルが80重量%以上からなるものであればよく、アクリロニトリルのみからなる重合体あるいはアクリロニトリルと共重合可能な単量体との共重合体であつてもよい。共重合可能な単量体としては特に制限されるものはなく、一般に汎用されているアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類あるいはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、さらに塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、アリルスルホン酸等の一種あるいは二種以上を用いることができる。

つぎにアクリロニトリル系重合体粉体の加熱処理であるが、通常の重合体粉体乾燥工程後に適度な温度に維持した乾燥器あるいは釜中で、とくに不活性雰囲気下で行なうことが望しい。温度は通常200~400°Cの範囲で行なうが処理時間を短縮する点からはできるだけ高温側が有利である。処理時間は処理温度と目標とする処理温度によつて決まるが、高温にすれば数分で処理を完了することも可能であり、従来の熱酸化処理より著しく短縮できる。

次にここでの処理の程度は得られる重合体の溶剤への溶解性と繊維化さらにその後の熱処理条件に影響をおよぼす重要な因子であるが、通常熱変成重合体の密度で1.20g/cm³以上とすることが望ましい。

その程度に反応せしめると有機溶剤には不溶となるが、硝酸、硫酸あるいはギ酸といった酸には可溶であり、これらの酸に溶解して繊維化することができる。しかし反応度が進行しすぎたりあるいはいきなり高温で熱変成処理を行なつた場合には、繊維化時に曳糸性が不足することもあり得る。

したがつて適度な曳糸性を付与することが必要となるが、未反応のアクリロニトリル系重合体を添加することが効果的であり、しかもその後の熱処理にもほとんど影響されない。つまり熱変性重合体と未反応のアクリロニトリル系重合体を適度な割合で混合溶解せしめたあと凝固すれば十分な曳糸性を有し繊維化が可能である。この時の未反応のアクリロニトリル系重合体の混合割合は、熱

変成重合体の反応度によつて決まり多い場合には90%程度まで混合し得ることもできるが、曳糸性を付与せしめる程度に最小限とすることがその後の熱処理への影響は小さくなり好ましい。

得られた繊維はすでに着色しており、熱変成重合体の反応度と未反応アクリロニトリル重合体の混合程度により、黄色からしだいに黒色度を増し最も進んだ場合には黒色繊維となる。

この繊維の熱変成程度は、繊維密度を測定することによつて知ることができるが、その繊維密度は繊維化前の熱変性重合体と未反応アクリロニトリル重合体のそれぞれの密度とその混合比から算出した計算値とよく一致することが確認できたので、重合体密度からも求められる。

この熱変成繊維をつぎに熱処理して炭素化する。熱処理は熱変成繊維の密度が1.20g/cm³以上であれば、酸化処理なしにいきなり不活性雰囲気中で約1000°C以上まで昇温して炭素繊維を得ることができる。しかし、熱変成繊維密度が1.20g/cm³に近いあるいは未反応アクリロニトリル重合体の混合割合が大半を占める場合には炭素化温度が500~600°Cに至るまではゆるやかに昇温することが好ましい。したがつて場合によつては酸化性雰囲気中でごく短時間酸化処理をすることが有効である。この酸化処理は、熱変成繊維がある程度の耐熱性を有することから通常の酸化処理より高温で処理できかつ時間もごく短時間でよい。

熱変成繊維密度が1.25g/cm³以上でかつ未反応アクリロニトリル重合体の混合割合が約20%以下と少ない場合には通常実施されている炭素化条件とはほぼ同等の処理でよい。

以上のような本発明によれば現在一般的に実施されている熱酸化工程を省略することができ、製造工程の簡略化とそれに付随するエネルギーコスト等を含め炭素繊維の製造コストは格段に低減することができる。

以下実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

アクリロニトリル/メチルアクリレート/メタクリル酸=95/4/1の組成の共重合粉体を、窒素置換した乾燥機中300°Cで5分、10分又は30分攪拌しながら加熱処理し3種のポリマーを作つた。処理後の粉体は黄色から黒褐色となつていた

が、密度はそれぞれ 1.256 g/cm^3 、 1.313 g/cm^3 、 1.364 g/cm^3 であつた。

この熱変成重合体に同組成の熱処理を施していない重合体を20%混合して61%硝酸に溶解せしめて紡糸液を調製した後、25%硝酸水溶液中に吐出して凝固し、その後沸水中で延伸して繊維を得た。

これらの繊維密度はそれぞれ 1.243 g/cm^3 、 1.289 g/cm^3 、 1.330 g/cm^3 であつた。これらの繊維を熱酸化処理することなく、窒素中で 300°C から 1300°C までの平均的昇温速度が $100^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 1300°C での処理時間を1分とした条件下で連続的に炭素化処理した。

得られた炭素繊維を試長 25mm で単繊維引張試験したところ第1表に示すような性能を有していた。

第 1 表

原繊維密度 (g/cm^3)	炭 素 繊 維	
	引張強度 (kg/mm^2)	引張弾性率 (ton/mm^2)
1.243	227	20.5
1.289	240	20.3
1.330	251	20.7

実施例 2

実施例1において得られた繊維密度が 1.243 g/cm^3 の熱変成繊維を、炭素化処理する前に空气中 280°C で5分定長下に熱酸化処理した。その後実施例1と同条件で炭素化処理した。

得られた炭素繊維の性能は次のとおりであつた。

引張強度	252 kg/mm^2
引張弾性率	20.5 ton/mm^2